

ALTERNATING COPOLYMER AND PRODUCTION THEREOF

Patent number: JP1217040
Publication date: 1989-08-30
Inventor: NODA ISAO; KATO YOSHIAKI; SENUMA AKITAKA
Applicant: NIPPON UNICAR CO LTD
Classification:
- **international:** C08G77/38; C08G77/42
- **european:**
Application number: JP19880042218 19880226
Priority number(s): JP19880042218 19880226

[Report a data error here](#)

Abstract of JP1217040

PURPOSE: To obtain the subject copolymer, alternately having polysiloxane units and polymethylene units with lubricity and slipperiness and suitable as a surface treating agent for various materials, etc., by copolymerizing a polysiloxane with an alkadiene. **CONSTITUTION:** An organopolysiloxane, expressed by formula I and having Si-H at both terminals is reacted with an alkadiene, expressed by formula II and having vinyl groups at both terminals in the presence of a catalyst to provide an organopolysiloxane-polymethylene block alternating copolymer, consisting of units (A) expressed by formula III (R is monofunctional hydrocarbon) and units (B) expressed by formula IV (a is 1-1000; b is 5-100) and having both terminals terminated with both the units (A), units (B) or mixed state of the units (A) with (B). In the above-mentioned copolymer, the parts terminated with the units (A) are expressed by formula V and the parts terminated with the units (B) are expressed by formula VI.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑲ 公開特許公報 (A)

平1-217040

④Int.Cl.⁴C 08 G 77/42
77/38

識別記号

NUK
NUF

庁内整理番号

6609-4 J
6609-4 J

③公開 平成1年(1989)8月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

④発明の名称 オルガノポリシロキサンーポリメチレンブロック交互共重合体及びその製造法

②特 願 昭63-42218

②出 願 昭63(1988)2月26日

⑦発明者 野田 功 神奈川県横須賀市桜ヶ丘2-9-11

⑦発明者 加藤 芳明 神奈川県横浜市西区藤棚町1-104

⑦発明者 濱沼 昭高 神奈川県横浜市神奈川区斎藤分町21-3

⑦出願人 日本ユニカ一株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

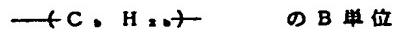
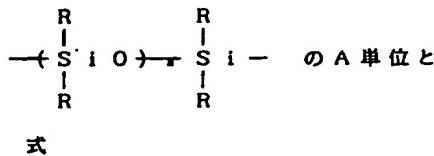
⑦代理人 弁理士 倉内 基弘 外1名

明細書

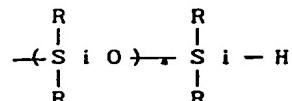
1. 発明の名称 オルガノポリシロキサンーポリメチレンブロック交互共重合体及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1) 式



(ここで、Rは1価の炭化水素基であり、aは1~1000であり、bは5~100である)
が交互に線状に繋がっており、両末端はいずれもA単位か、またはいずれもB単位か、またはA単位とB単位の混ざった状態で停止しているが、A単位で停止した部分は式



であり、B単位で停止した部分は
式 $- C \cdots H \cdots \cdots \cdots C H = C H \cdots$

であるような線状のオルガノポリシロキサンーポリメチレンブロック交互共重合体。

2) 一般式(1)で表わされる両末端に S i - H を有するオルガノポリシロキサン



と一般式(2)で表わされる両末端にビニル基を有するアルカジエン



を触媒の存在下で反応させることを特徴とする第一項記載のオルガノポリシロキサンーポリメチレンブロック交互共重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な構造を有するシリコーン系交互共重合体及びその製造法に関する。

更に詳しくは、ポリシロキサンとアルカジエンを共重合することによって得られる直鎖状でポリシロキサンユニットとポリメチレンユニットを交互に有する新規な構造の共重合体に関する。

(従来の技術)

炭化水素基をポリシロキサンに付加させることの方法は、例えば米国特許第2,823,218号に記載されている。しかしながら、ここに述べる有用な両末端に反応基を保持したポリメチレンとポリシロキサンとの線状の交互ブロック共重合体は知られていない。

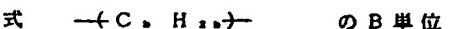
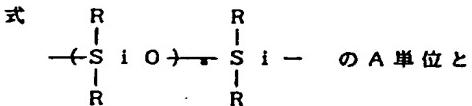
(発明が解決しようとする課題)

本発明は、両末端に反応基を保持したポリメチレンユニットとポリシロキサンユニットを有する線状の交互ブロック共重合体であって、特に各種の樹脂に添加し、両末端に残っている反応基を利用

用して樹脂に反応させることにより樹脂を改質するのに役立つ、線状の交互ブロック共重合体を提供するものである。また、このような交互ブロック共重合体は他にもその反応性を利用して多種の有用な用途を見い出すことが出来る。

(課題を解決するための手段)

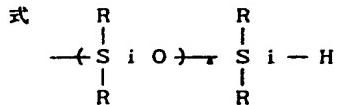
本発明は、新規で有用なオルガノポリシロキサン-ポリメチレンブロック交互共重合体およびその製造法を提供するものである。本発明のオルガノポリシロキサン-ポリメチレンブロック交互共重合体は、



(ここで、Rは1価の炭化水素基であり、nは1～1000であり、aは5～100である)

が交互に線状に繋がっており、両末端はいずれもA単位か、またはいずれもB単位か、またはA単位とB単位の混ざった状態で停止しているが、A

単位で停止した部分は



であり、B単位で停止した部分は



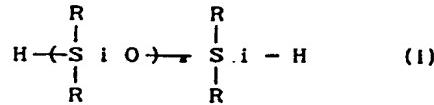
であるような線状のブロック交互共重合体である。

1価の炭化水素基Rとは、アルキル、アリール、アラルキル等である。アルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル等が例示される。

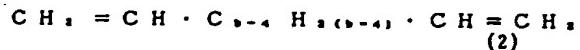
アリールとしては、フェニル、ナフチル等が例示される。アラルキルとしては、ベンジル、フェニルエチル等が例示される。これらの1価の炭化水素基は、一部に置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばハロゲン基やエポキシ基やアミノアルキル基等が例示される。

本発明の線状のブロック交互共重合体は、一般式(1)で表わされる両末端にS_i-Hを有するオ

ルガノポリシロキサン



と、一般式(2)で表わされる両末端にビニル基を有するアルカジエン



を、触媒の存在下で反応させることによって得ることができる。両末端にビニル基を有するアルカジエンとしては、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,10-ウンデカジエン、1,11-ドデカジエン、1,12-トリデカジエン、1,13-テトラデカジエン等が例示される。触媒としては、塩化白金酸や不活性担体に担持させた白金触媒等が例示される。本反応を行なう際には、溶剤の使用は特に必要ではないが、反応原料が相互に溶け合わないときにはあらかじめ反応前に不活性溶剤を加えておいてもよい。適切

な不活性溶剤としては、ベンゼン、トルエン、ヘキサン等が例示される。

上記の製造方法を更に詳細に説明すると、両末端に Si-H を有するオルガノポリシロキサンと両末端にビニル基を有するアルカジエンおよび触媒、必要に応じて不活性溶剤を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下で加熱かくはんする。この反応を系の粘度上昇が停止するまで行なう。このようにして得られた反応物を中和精製することによって、本発明のオルガノポリシロキサン交換共重合体を得ることが出来る。このとき、反応当量として一般式(1)のオルガノポリシロキサンを一般式(2)のアルカジエンに比べて過剰に仕込んで反応させると Si-H 反応基を含有する生成物を得、逆に過少に仕込んで反応させるとビニル反応基を含有する生成物を得ることができる。

(発明の作用・効果)

本発明で得られるブロック交換共重合体は、分子鎖中にポリシロキサンユニットを有するので潤滑性・スリップ性があり、又ポリエチレンと同様

なユニットであるポリメチレンユニットを有するので、ポリエチレン等と親和性・混和性があり、各種の樹脂に添加し、場合によっては両末端に残っている反応基を利用して樹脂に反応させることにより、樹脂を改質するのに役立つ。例えば、ポリエチレン等の樹脂に添加し、場合によっては樹脂に反応させることによって、トルクの低下またはメルトフラクチャー防止等の加工性向上、表面潤滑性の付与向上、耐摩耗性、耐熱性向上、樹脂の成型時の金型からの離型性向上に役立つ。また、そのものに架橋剤を配合して反応させることにより、改良されたシリコーンエラストマーとして種々の用途に活用される。また、これを膜状にコーティングすることにより、ガラス、フィラー、建材、繊維、プラスチックス、紙等の各種素材に対する表面処理剤、あるいは高級はっ水剤、離型剤、はくり紙用コーティング剤等に有用である。さらに、熱媒、潤滑剤、離型剤、繊維処理剤として有用である。

実施例

本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明する。

実施例 1

1.9-デカジエン 8.6.2 g、一般式(1)で R がメチル基でありかつ α が 1.0 のオルガノポリシロキサン 46.7.5 g、塩化白金酸 0.07 g を蒸溜塔を備えた 1 ℥ のフラスコに仕込み、80°C で約 1 時間保持したところ、系の粘度上昇が停止した。ついで重炭酸ソーダ 1.0.9 g を加えて攪拌しながら、減圧下で揮発分を除去したのち、沪過したところ、粘度 6.0.40 センチストークス (25°C)、屈折率 1.4.202、ビニル基 0.07 重量% を含有するブロック交換共重合体生成物を得た。

実施例 2

1.5-ヘキサジエン 45.0 g、一般式(1)で R がメチル基でありかつ α が 1.0 のオルガノポリシロキサン 49.8.7 g、塩化白金酸 0.07 g を蒸溜塔を備えた 1 ℥ のフラスコに仕込み、80°C で約 1 時間保持したところ、系の粘度上昇が停止した。ついで重炭酸ソーダ 1.0.9 g を加えて攪拌し

ながら、減圧下で揮発分を除去したのち、沪過したところ、粘度 3.100 センチストークス (25°C)、屈折率 1.4.150、Si-H 基 0.09 重量% を含有する生成物を得た。

実施例 3

1.5-ヘキサジエン 123.4 g、一般式(1)で R がメチル基でありかつ α が 3 のオルガノポリシロキサン 425.9 g、塩化白金酸 0.07 g を蒸溜塔を備えた 1 ℥ のフラスコに仕込み、80°C で約 1 時間保持したところ、系の粘度上昇が停止した。ついで重炭酸ソーダ 1.0.8 g を加えて攪拌しながら、減圧下で揮発分を除去したのち、沪過したところ、粘度 6.20 センチストークス (25°C)、屈折率 1.4.274、ビニル基 0.27 重量% を含有する生成物を得た。

実施例 4

1.9-デカジエン 262.3 g、一般式(1)で R がメチル基でありかつ α が 1 のオルガノポリシロキサン 295.3 g、塩化白金酸 0.07 g を蒸溜塔を備えた 1 ℥ のフラスコに仕込み、80°C で約

1時間保持したところ、系の粘度上昇が停止した。ついで重炭酸ソーダ 11.0 g を加えて攪拌しながら、減圧下で揮発分を除去したのち、沪過したところ、粘度 12.700 センチストークス (25℃)、屈折率 1.4565、ビニル基 0.05 重量% を含有する生成物を得た。

実施例 5

1.9-デカジエン 180.8 g、一般式 (1) で R がメチル基でありかつ α が 3 のオルガノポリシリコキサン 355.1 g、塩化白金酸 0.07 g を蒸溜塔を備えた 1 ℥ のフラスコに仕込み、80℃で約 1 時間保持したところ、系の粘度上昇が停止した。ついで重炭酸ソーダ 10.8 g を加えて攪拌しながら、減圧下で揮発分を除去したのち、沪過したところ、粘度 6.450 センチストークス (25℃)、屈折率 1.4357、ビニル基 0.11 重量% を含有する生成物を得た。

実施例 6

1.13-テトラデカジエン 230.8 g、一般式 (1) で R がメチル基でありかつ α が 3 のオルガ

1.13-テトラデカジエン 45.3 g、一般式 (1) で R がメチル基でありかつ α が 29 のオルガノポリシリコキサン 505.5 g、塩化白金酸 0.07 g を蒸溜塔を備えた 1 ℥ のフラスコに仕込み、80℃で約 1 時間保持したところ、系の粘度上昇が停止した。ついで重炭酸ソーダ 10.9 g を加えて攪拌しながら、減圧下で揮発分を除去したのち、沪過したところ、粘度 32.500 センチストークス (25℃)、屈折率 1.4135、ビニル基 0.03 重量% を含有する生成物を得た。

実施例 9

1.13-テトラデカジエン 7.8 g、一般式 (1) で R がメチル基でありかつ α が 201 のオルガノポリシリコキサン 542.9 g、塩化白金酸 0.07 g を蒸溜塔を備えた 1 ℥ のフラスコに仕込み、80℃で約 1 時間保持したところ、系の粘度上昇が停止した。ついで重炭酸ソーダ 10.9 g を加えて攪拌しながら、減圧下で揮発分を除去したのち、沪過したところ、粘度 321.600 センチストークス (25℃)、屈折率 1.4074、ビニ

ノボリシリコキサン 310.5 g、塩化白金酸 0.07 g を蒸溜塔を備えた 1 ℥ のフラスコに仕込み、80℃で約 1 時間保持したところ、系の粘度上昇が停止した。ついで重炭酸ソーダ 10.6 g を加えて攪拌しながら、減圧下で揮発分を除去したのち、沪過したところ、粘度 4.380 センチストークス (25℃)、屈折率 1.4411、ビニル基 0.14 重量% を含有する生成物を得た。

実施例 7

1.13-テトラデカジエン 106.8 g、一般式 (1) で R がメチル基でありかつ α が 10 のオルガノポリシリコキサン 177.0 g、塩化白金酸 0.07 g を蒸溜塔を備えた 1 ℥ のフラスコに仕込み、80℃で約 1 時間保持したところ、系の粘度上昇が停止した。ついで重炭酸ソーダ 10.6 g を加えて攪拌しながら、減圧下で揮発分を除去したのち、沪過したところ、粘度 24.600 センチストークス (25℃)、屈折率 1.4223、ビニル基 0.04 重量% を含有する生成物を得た。

実施例 8

ル基 0.01 重量% を含有する生成物を得た。

代理人の氏名 倉内基



同 風間弘志

